

SÉRIE A, N° 829
N° D'ORDRE :
855

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

ALFRED ERB

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE LA RÉDUCTION DE L'ANHYDRIDE BORIQUE. UTILISATION COMME RÉDUCTEUR DE CaH_2 , CaAl_2 ET WC.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN..... *Président.*

ROLLET.....
PANNETIER..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 829

N° D'ORDRE :

855

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

ALFRED ERB

- 1^{re} THÈSE.** — CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE LA RÉDUCTION DE L'ANHYDRIDE BORIQUE. UTILISATION COMME RÉDUCTEUR DE CaH_2 , CaAl_2 ET WC.
- 2^e THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN..... *Président.*

ROLLET..... } *Examineurs.*

PANNETIER..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et	EICHORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
		Algèbre supérieure.	DE CUGNAC		Biol. végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
		expérimentale.	THELLIER	T	Physique du Globe.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	L'HÉRITIER	T	Génétique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie	PONCIN	T	Mécanique générale.
		comparées.	THIERY	T	Mécanique appliquée.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et			des nombres.
		applications.	QUELET	T	Chimie organique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et			
		Géologie appliquée.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et			Géologie appliquée.
		Physique mathématique.	JUNG	T	Pétrographie.
J. BOURCART	T	Géographie physique et	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction
		Géologie dynamique.			électronique.
PLANTEFOL	T	Botanique.	WIEMANN	T	Chimie organique et
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organ-			structurale.
		nisés.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys.
PRÉVOST	T	Chimie organique.			céleste.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse	VASSY	T	Physique de l'atmo-
		à la Géométrie.			sphère.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DESTOUCHES		Théories physiques.
WYART	T	Minéralogie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
TEISSIER	T	Zoologie.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
MANGENOT	T	Biologie végétale.	HOCART	T	Minéralogie.
P. AUGER	T	Physique quantique et	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
		Relativité.	COUTRAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiol. générale.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
IVYETEAU	T	Paléontologie.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	GUINIER	T	Physique des solides.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	JOST	T	Physiologie comparée.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
COULOMB	T	Physique du Globe.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	CROUARD	T	Physiologie végétale.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	MALAVARD	T	Aviation.
P. DRACH	T	Zoologie.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
KASTLER	T	Physique.	NORMANT	T	Chimie organ. (P.C.B.).
EPHRUSSI	T	Génétique.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	DUGUÉ	T	Statistiques Math.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
ARNULF	T	Optique appliquée.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et
M. MORAND	T	Enseignement de phy-			appliquée.
		sique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
SOLEILLET	T	Physique.	CHADEFAUD		Botanique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
		des fluides.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
DANJON	T	Astronomie.	SALEM	T	Mathématiques générales.
LAPORTE	T	Physique générale et	LELONG	T	Mathématiques générales.
		Radioactivité.	DEVILLERS		Anatomie et Histologie
JANET	T	Mécanique analytique et			comparées.
		Mécanique céleste.	EHRSMANN	T	Topologie algébrique.
PETIT	T	Biologie maritime.	FRANÇON		Physique (S.P.C.N.).
QUENEY	T	Météorologie et dynami-	GLANGEAUD	T	Géographie physique et
		que atmosphérique.			Géologie dynamique.
GALLIEN	T	Embryologie.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)

PROFESSEURS (suite)

PISOT	T	Calcul des probabilités.	OLMER	T	Énergétique générale.
E. ROCH	T	Géologie.	ROUAULT	T	Physique générale.
SCHATZMANN		Astrophysique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	BARGHEWITZ		Chimie Physique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BRUSSEL		Physique atomique.
JOLIOT	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	BUSER		Biol. animale (P.C.B.).
LENNUIER		Physique (P. C. B.).	CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CASTAING		Physique générale.
ROUTHIER		Géologie appliquée.	CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	MOYSE		Physiologie végétale.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
SOUCHAY		Chimie générale.	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	POSSOMPES		Biol. animale (P.C.B.).
BRUSSET		Chimie minérale.	PULLMANN		Chimie théorique.
M. LÉVY		Physique théorique.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
LENORMANT		Physiologie.	TONNELAT		Biol. physico-chimique.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	VILLE		Économétrie.
M ^{me} HUREL-PY		Biol. végétale (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	DODÉ		Chimie.
BRUN		Méc. expér. des fluides.	FREYMAN		Physique (S.P.C.N.).
LEDERER	T	Chimie biologique.	GUINOCHE		Biol. végétale (Orsay).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	ROLLET		Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	M ^{me} JOSIEN		Chimie (P.C.B.).
BELLAÏR	T	Géologie (S.P.C.N.).	CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor. des groupes.
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	DESNUELLE	T	Chimie biologique.
J. E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).			
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).			
MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).			

Secrétaire Général C. MONIER.

A MON MAÎTRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON FILS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Sorbonne sous la direction de M. André Chrétien, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Je tiens à marquer ma plus vive reconnaissance à mon Maître, M. le Professeur Chrétien, pour l'aide et la bienveillante sympathie qu'il m'accorde depuis de nombreuses années. Je lui suis reconnaissant enfin, de m'avoir toujours encouragé de ses conseils affectueux et éclairés.

Je remercie également M. William Freundlich, Maître de Recherches au C. N. R. S., qui m'apporta l'aide précieuse de ses conseils et de sa sympathie.

Je remercie vivement MM. Rollet et Pannetier, Professeurs à la Faculté des Sciences de Paris, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

M. le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique a bien voulu m'autoriser à présenter ce mémoire en vue d'obtenir le titre de Docteur de l'Université. Je le prie d'accepter l'hommage de mes sentiments.

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE LA RÉDUCTION DE L'ANHYDRIDE BORIQUE (*)

Par ALFRED ERB

INTRODUCTION

De nombreuses recherches de ces dernières années faisant intervenir les oxydes et les binaires métalliques réducteurs ont apporté une contribution à la connaissance d'un grand nombre de réactions. Elles ont mis en évidence des propriétés réellement inattendues de certains binaires métalliques, ceux de calcium et de tungstène notamment. Elles ont révélé de plus une méthode originale et efficace pour la préparation de nombreux composées métalliques binaires ou ternaires, dont certains nouveaux. Ces travaux, outre leur intérêt scientifique, présentent de larges possibilités d'application. Ainsi l'utilisation de l'hydrure de calcium comme réducteur des oxydes a révélé une possibilité de préparation du métal ou de binaires métalliques. En voici des exemples :

Titane ou hydrure de titane TiH_2 , par réduction du bioxyde TiO_2 (1).

Binaire CaAl_2 , par réduction de l'alumine Al_2O_3 (2).

Siliciure de calcium CaSi_2 par réduction de SiO_2 (3).

Le binaire CaAl_2 s'est révélé un réducteur intéressant pour les oxydes réfractaires ; il permet de préparer des binaires d'aluminium et du métal de ces oxydes ; par exemple : TiAl_3 — NbAl_3 , à partir de TiO_2 ou Nb_2O_5 (4) (5), ou encore des ternaires, $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_3$ par exemple en partant de SiO_2 (6).

Par ailleurs, le monocarbure de tungstène CW est apparu comme un agent très réactif pour les réactions à hautes températures notamment, réductions d'oxydes et échange ou addition avec divers éléments. En voici des exemples : formation du carbure double FeWC par réduction

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre de Docteur de l'Université et soutenue le 28 juin 1958 devant la Commission d'examen.

tion de l'oxyde Fe_2O_3 , ou d'un carbure simple TiC par réduction du bioxyde de titane TiO_2 (7) (8).

Il était intéressant de développer cette méthode en utilisant ces réducteurs dans le cas de l'anhydride borique (B_2O_3). Notre étude, qui conjugue les méthodes chimiques et radiocristallographiques, nous a permis d'élucider la filiation de nombreuses réactions qui interviennent et de déterminer les conditions qui les dirigent. Il a été ainsi possible de réaliser certaines préparations avec un rendement souvent quantitatif malgré les complications de l'ensemble.

Ce travail comprend trois parties :

On décrit d'abord la réduction de l'anhydride borique B_2O_3 par l'hydrure de calcium CaH_2 et on détermine les conditions de formation du borure de calcium CaB_6 . Une étude des propriétés chimiques de ce dernier complète cette partie.

On étudie ensuite la réduction de l'anhydride borique par le binaire CaAl_2 ; elle conduit à la formation quantitative du borure CaB_6 . Les réactions secondaires qui interviennent sont identifiées.

Enfin, on détermine les conditions de réduction de l'anhydride borique par le monocarbure de tungstène CW et la formation de borure de tungstène BW_2 .

Généralités. — Nos recherches comprennent une étude des réactions dans l'état solide comportant deux ou plusieurs phases cristallines.

Les phénomènes sont complexes car plusieurs réactions interviennent, les unes simultanées et les autres successives. L'état final dépend surtout de quatre facteurs : température, durée de chauffe, état physique des corps qui réagissent, mode opératoire. Nous nous sommes efforcé de respecter le mode opératoire pour une même série d'expériences, de manière à obtenir des résultats comparables entre eux.

Notre étude est conduite en modifiant à tour de rôle les facteurs qui influencent l'évolution du système en jeu. Dans le cas de l'anhydride borique, l'analyse radiocristallographique est souvent inutilisable par suite de l'absence de cristallisation. Le problème, alors plus compliqué encore, est surtout axé sur l'analyse chimique adaptée à nos besoins propres. Une étude thermogravimétrique des produits nous a été souvent utile ; elle complète avantageusement les analyses chimiques.

Appareillage et mode opératoire. — Le même type d'appareillage a été employé pour toutes nos expériences (fig. 1). Il comprend simplement un tube en porcelaine réfractaire pythagoras ⁽¹⁾ relié à un dispositif de mesure de pression et de vide. Le mélange homogène des pro-

(¹) Composition : 40 p. 100 SiO_2 et 60 p. 100 Al_2O_3 .

duits de réactions, comprimé ou en poudre, est chauffé sous vide dans une nacelle en porcelaine biscuit, alumine ou fer suivant le cas. La nacelle est placée à l'intérieur d'un tube en fer pour protéger le tube réfractaire à réaction qui est lui-même placé dans l'axe d'un four électrique (F). Ce tube, fermé à une extrémité, est terminé à l'autre par un rodage qui porte une gaine de réfractaire pythagoras pour le passage du couple thermoélectrique (C). Deux tubulures latérales relient le dispositif de mesure de pression et la pompe à vide.

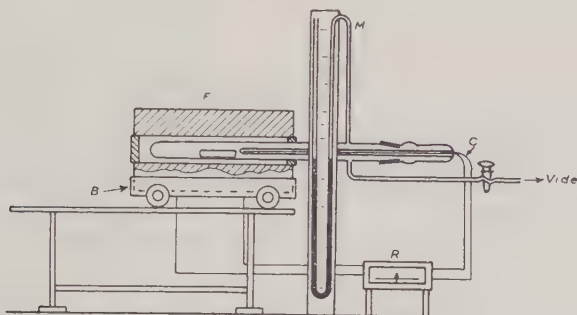


Fig. 1.

Deux types de four ont été utilisés : l'un à enroulement de nichrome jusqu'à $1\ 100^{\circ}$; l'autre à résistance de graphite type Chaudron-Garvin (Culman constructeur) pour les températures plus élevées.

La température est repérée avec un couple chromel-alumel dans le premier cas, et avec un couple platine-platine rhodium dans le second cas. Un régulateur de température (R) donne une fixité de $\pm 5^{\circ}$.

La mesure de la pression se fait au moyen d'un manomètre à mercure (M).

Le produit de réaction est refroidi sous vide et analysé ensuite. Le four, monté sur un chariot à glissières (B), peut être déplacé à volonté, ce qui permet un refroidissement rapide.

Produits de départ. — L'anhydride borique est préparé par déshydratation complète de l'acide borique pur pour analyse, à $1\ 100^{\circ}$ pendant 4 heures :



La masse liquide visqueuse obtenue est répandue sur une plaque de nickel froide, elle se vitrifie, on la conserve dans un flacon à fermeture hermétique. L'anhydride borique est broyé au moment de son utilisation.

L'hydrure de calcium est un produit commercial titrant 60-70 p. 100 de CaH_2 , la principale impureté est la chaux.

Le composé CaAl_2 est préparé par action de l'aluminium sur l'hydrure de calcium. Le mélange équimoléculaire est comprimé sous 10 tonnes/cm² et chauffé sous pression d'hydrogène pendant 1 heure à 800°. Le produit obtenu est traité par de l'acide acétique à 30 p. 100, puis lavé à l'alcool et séché à l'étuve à 70°. L'analyse chimique, confirmée par l'analyse radiocristallographique montre un produit pur.

Le monocarbure de tungstène est préparé par chauffage de son minerai usuel « le wolfram » avec du carbone, à 1400° pendant 1 heure, suivi d'un traitement à l'eau régale fluorhydrique (9).

Analyse chimique. — L'étude quantitative de la réduction de B_2O_3 par CaH_2 ou CaAl_2 est basée sur l'analyse chimique du bore et du calcium. Le produit est mis en solution, suivant le cas, par l'acide nitrique à 25 p. 100, ou par attaque alcaline — suivie de reprise par l'eau, dans ce cas — un mélange équimoléculaire $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ convient bien.

Bore. — La solution provenant de l'une ou l'autre des attaques précédentes est neutralisée, puis amenée juste au virage acide à l'hélianthine; le gaz carbonique est chassé par ébullition de la solution dans un ballon avec réfrigérant à reflux pour éviter les pertes en BO_3H_3 par entraînement. On titre le bore par une solution de soude N/10 en présence de phénolphthaléine après addition de mannitol, jusqu'au virage au rouge. Le titre de la soude est déterminé par de l'acide borique pur pour analyse desséché sous vide sur de l'acide sulfurique. La précision est de ± 1 p. 100.

Calcium. — Il est dosé sur une autre prise de la solution initiale, par manganimétrie. La solution, acidifiée par l'acide chlorhydrique concentré, est additionnée par de l'oxalate d'ammonium en excès. L'oxalate de calcium est précipité à 70° par de l'ammoniaque en présence de rouge de méthyle. Après refroidissement, on filtre la solution sur verre fritté n° 4; l'oxalate, lavé soigneusement jusqu'à disparition des ions Cl^- , est dissous dans de l'acide perchlorique à chaud, puis titré à 65° par une solution de KMnO_4 N/10.

Dans le cas de la réduction de l'anhydrique borique par le monocarbure de tungstène, nous n'avons dosé que le carbone. Ce dosage est effectué au moyen de l'appareil Guillemot-Hermann par combustion dans l'oxygène et absorption de l'anhydride carbonique formé dans un barboteur à solution de potasse.

Un échantillon de poids connu est brûlé au four électrique dans un courant d'oxygène épuré. L'anhydride carbonique, mélangé à l'oxygène, est reçu dans le mesureur rempli d'eau acidulée. Le mélange gazeux

est refoulé dans le barboteur à potasse où est absorbé l'anhydride carbonique. Le gaz résiduaire est ramené dans le mesureur. La différence de volume, correspondant au CO_2 absorbé, se lit sur une réglette graduée en centimètres cubes. La correction de température et de pression est faite.

Analyse radiocristallographique. — On utilise le montage Seeman-Bohlin par transmission, avec chambre de diffraction à focalisation, monochromateur à cristal courbé sur tube Beaudouin à anticathode de cuivre.

En prolongeant le temps de pose on peut déceler la présence de phases cristallisées en très faible proportion.

Analyse thermogravimétrique. — L'oxydation du borure de calcium est suivie avec une thermobalance Chévenard, à enregistrement photographique ou à enregistrement graphique, suivant les cas.

CHAPITRE PREMIER

Réduction de l'anhydride borique par l'hydrure de calcium.

L'hydrure de calcium, grâce à sa grande réactivité chimique, sa stabilité relative et sa manipulation commode, s'est révélé un réducteur des oxydes réfractaires très efficace ; son utilisation donne une possibilité de préparation du métal ou du binaire métallique. L'étude, simple dans le cas où l'élément qui résulte de la réduction ne se combine pas au calcium (TiO_2 par exp.), devient complexe dans le cas contraire, qui est celui de l'anhydride borique. Dans notre cas le problème se complique encore par suite de la formation de corps amorphes aux rayons X. L'analyse chimique seule ne permet pas toujours d'apporter une solution à l'ensemble considéré.

Allure de la réduction. — La réduction est suivie par la variation de la pression due à l'hydrogène libéré ; son allure diffère de celle donnée par l'hydrure de calcium en l'absence d'anhydride borique. Les expériences sur la dissociation de l'hydrure de calcium ont indiqué que l'hydrogène occlus peut être éliminé par un dégazage préliminaire à 400° (fig. 2, courbe A). A la fin des expériences l'hydrogène est éliminé par un vide prolongé.

Les facteurs étudiés sont : température et durée de chauffe.



Fig. 2.

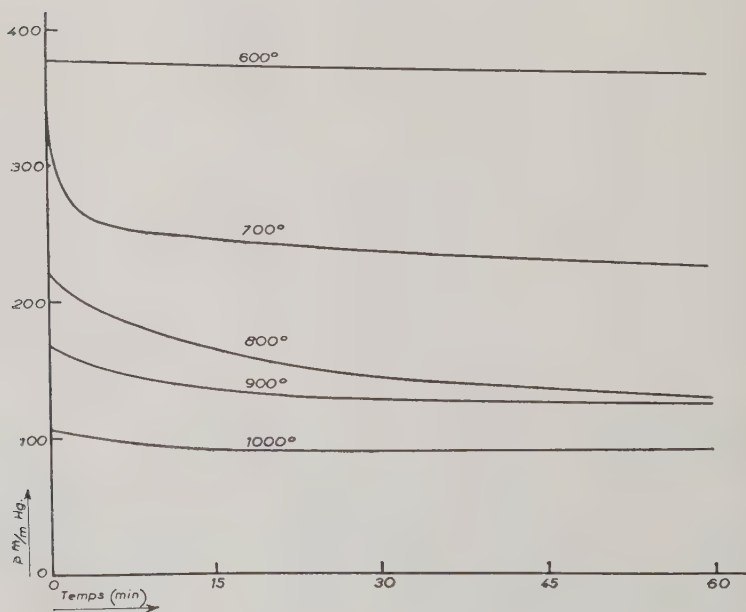


Fig. 3.

I) TEMPÉRATURE. — La courbe B de la figure 2 représente la variation de la pression de l'hydrogène en fonction de la température, résultant de la réaction de l'hydrure de calcium sur l'anhydride borique. La réaction apparaît comme continue ; elle est appréciable dès 500°, se poursuit lentement jusqu'à 650°, puis s'accélère très rapidement pour se ralentir de nouveau au-dessus de 750°.

II) DURÉE DE CHAUFFE. — Les expériences ont été faites pour différentes températures, entre 600° et 1000°, pour chaque essai. Après avoir atteint la température maximum, on suit le dégagement de l'hydrogène en fonction du temps (fig. 3).

La réaction, très lente à 600°, devient rapide à 700°, mais elle est encore incomplète ; le dégagement d'hydrogène au-dessus de 800° correspond à la dissociation de l'hydrure de calcium en excès. Pour chacune de ces températures le dégagement d'hydrogène se limite rapidement, d'autant plus vite que la température est plus élevée ; il varie relativement peu quand l'expérience est prolongée. La quantité maxima d'hydrogène varie et croît avec la température.

Étude quantitative de la réduction. — Le produit de la réaction est épuisé à l'acide acétique dilué (25 p. 100) à 20° et séché dans l'éthuve à 70°.

La filtration du produit est impossible par suite de sa grande finesse ; il bouché les filtres trop fins et passe à travers les autres, le seul moyen de récupérer le produit est la décantation par centrifugation à grande vitesse, 5 000 tours/minute.

L'anhydride borique et l'hydrure de calcium restant, ainsi que la chaux formée, sont solubles dans le solvant utilisé. Le résidu ne peut contenir que du bore, du borure et du borate non attaqués par le solvant.

Les résultats indiquent que les produits obtenus dépendent essentiellement des proportions initiales de l'hydrure de calcium et de l'anhydride borique mis en jeu et de la température.

Quelles que soient ces proportions et la température, un fait se manifeste ; la somme des quantités de bore et de calcium dans le résidu est très inférieure au poids total de ce dernier ; elle se situe entre 47 et 59 p. 100. Le complément du poids total du résidu ne peut être que de l'oxygène.

D'autre part, l'analyse radiocristallographique indique que seul le borure CaB_6 est toujours présent. Au-dessus de 900° on remarque en plus des raies du borure de calcium des raies non identifiées, elles correspondent à une autre phase dont la quantité croît avec la température.

L'étude devenant très complexe à partir de 900° par suite des réactions secondaires, nous nous sommes limité d'abord à expliquer les

TABLEAU I

N ^o .	1	2	3	4	5
Température	600 ^o	700 ^o	820 ^o	820 ^o	820 ^o
Poids de CaH ₂ mg	400,6	2 000,8	2 001,8	1 200,3	2 000,4
Poids de B ₂ O ₃ mg	70,6	350,5	350,4	210,6	350,7
Bore théorique	21,9	108,9	108,9	65,2	108,9
Après acide acétique = p	traces	306,7	255,8	162,2	251,0
$\frac{p}{B_2O_3}$	—	0,87	0,73	0,77	0,72
Bore trouvé	—	95,1	91,1	58,1	88,7
Bore p. 100	—	31,0	35,6	35,8	35,3
Calcium trouvé	—	56,9	56,4	57,7	57,0
Calcium p. 100	—	18,5	22,1	23,2	22,6
Rapport atomique $\frac{B}{Ca}$	—	5,41	6,20	5,70	5,75
Rayons X (phases)	—	CaB ₆	CaB ₆	CaB ₆	CaB ₆

L'échantillon n^o 5 a été traité par HCl concentré bouillant au lieu d'acide acétique dilué (25 p. 100).

réactions qui interviennent jusqu'à 820°, température à laquelle la réduction est terminée.

Les résultats obtenus pour les expériences effectuées entre 600° et 820° sont rassemblés dans le tableau I (p. 720).

A 600°, l'attaque acétique dissout pratiquement la totalité du produit de réduction de l'anhydride borique par l'hydrure de calcium; cela montre que la réduction n'est pas très avancée, la courbe de la variation de la pression le confirme (fig. 2). Le rapport du poids (p) du produit à celui de B_2O_3 ($\frac{p}{B_2O_3}$) diminue de 0,87 à 0,75 quand on passe de 700° à 820°. La teneur du résidu d'attaque en bore passe corrélativement de 31 p. 100 à 35,5 p. 100. Ce bore représente respectivement 84 et 90 p. 100 du bore mis en jeu; le reste est une perte par volatilisation de l'anhydride borique.

La teneur en calcium passe de 18,5 p. 100 à 23 p. 100 pour les températures correspondantes.

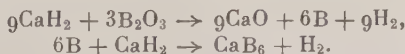
Le rapport atomique du bore au calcium dans le même résidu d'attaque varie entre 5,7 et 6,2. Etant donné que nous partons de produit ne contenant que du bore, du calcium et de l'oxygène, la différence entre le poids total et la somme bore + calcium retrouvés ne peut être que de l'oxygène. La teneur en oxygène diminue de 49,5 p. 100 à 41,5 p. 100 quand la température passe de 700° à 820°; un borate de calcium accompagne donc le borure de calcium dans le produit de réduction, ce borate ne se manifeste pas à l'analyse radiocristallographique.

Nous avons donc été amené à orienter notre étude sur l'identification de ce borate et les conditions de sa formation.

Nos résultats cadrent avec la réaction globale :

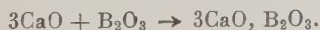


Il semble logique d'envisager l'intervention du bore comme intermédiaire :



Le bore à mesure de sa formation réagit avec l'hydrure de calcium pour donner le borure CaB_6 . Nous avons réalisé la seconde réaction faite avec du bore Prolabo à 55 p. 100, elle se produit dans les mêmes limites de température que la réduction de l'anhydride borique par l'hydrure de calcium et avec une vitesse comparable (fig. 4).

La mise en jeu d'une proportion insuffisante de réducteur laisse du B_2O_3 en excès qui fixe la chaux pour donner le borate $3CaO, B_2O_3$ soluble dans l'acide acétique, révélé par l'analyse radiocristallographique :



Ce borate n'apparaît pas si la quantité d'hydruure de calcium est suffisante pour réduire la totalité de l'anhydride borique utilisé.

Le borate de calcium amorphe aux rayons X est insoluble dans l'acide acétique et dans l'acide chlorhydrique bouillant, comme le borure CaB_6 ; on ne peut donc pas séparer ainsi le borure CaB_6 et ce borate amorphe.

Nous avons donc pensé que la formation du borate amorphe est analogue à celle de l'aluminate ou du silicate à partir d'autres binaires

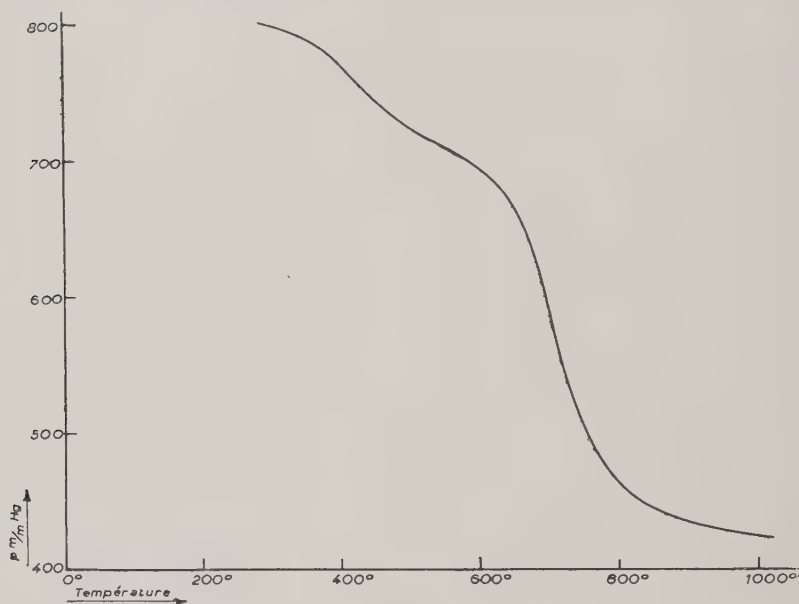


Fig. 4.

calciques, CaAl_2 — CaSi_2 notamment : oxydation par l'oxygène libre ou combiné (10). L'étude thermogravimétrique est un auxiliaire précieux pour la connaissance de ce genre de réaction.

Identification du borate amorphe. — OXYDATION DU PRODUIT DE LA RÉDUCTION. — L'oxydation est faite sur le mélange borure-borate obtenu à 820° , dans un creuset de platine. Elle est suivie au moyen de la thermobalance, dans un courant d'oxygène, avec vitesse de chauffe de 300° par heure. La courbe, figure 5, représente la variation de poids en fonction de la température. Le poids diminue d'abord, de 30° jusqu'à 340° reste fixe puis augmente lentement jusqu'à 600° , rapidement ensuite avec ralen-

tissement de nouveau à 880°. Au-dessus, une nouvelle augmentation de poids s'observe qui se poursuit jusqu'à 1 260°.

L'allure de la courbe d'oxydation présente donc trois particularités : diminution de poids entre 30° et 340° — augmentation de poids entre 480° et 1 260° ; — diminution de poids à partir de 1 260°. L'augmentation de poids passe par un maximum à 1 260°.

Nous avons essayé d'expliquer la perte de poids initiale. Le produit chauffé à 350° accuse une perte de 9 p. 100 ; si on conserve le produit à l'abri de l'air, le poids reste pratiquement constant ; il augmente par

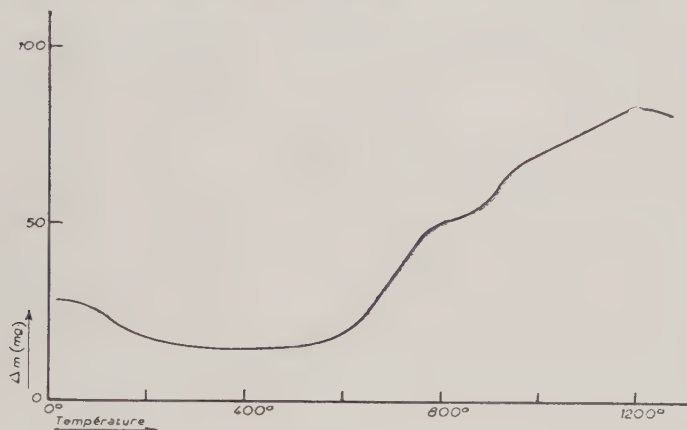


Fig. 5.

exposition à l'air à 20°, cette augmentation passe de 3 p. 100 en 6 heures à 12 p. 100 en 50 heures. Le même produit marque une nouvelle perte de poids si on le chauffe à l'étuve. D'après ces résultats, on peut admettre que cette variation de poids est due à la fixation d'eau, probablement par le borate présent.

Le produit initial, brun marron, révèle aux rayons X la phase CaB_6 . Il a l'aspect d'un verre fondu incolore après oxydation, amorphe aux rayons X. Ce produit colle aux parois du creuset et déborde même de ce dernier.

Etant donné que le produit initial est un mélange de borure CaB_6 et d'un borate dans lequel le rapport atomique du bore au calcium total est 6, le rapport du bore au calcium du borate est aussi égal à 6 ; le borate présent est donc $3\text{B}_2\text{O}_3, \text{CaO}$.

Le rapport moléculaire $\frac{\text{O}_2}{\text{CaB}_6}$ trouvé au point maximum de l'oxydation à 1 260° est 5,34. Le borure de calcium s'oxyde donc suivant la réaction globale :



La perte de poids observée au-dessus de 1300° correspond à une volatilisation du borate formé. Le ralentissement de l'oxydation vers 880° indiquerait peut-être un passage par une phase intermédiaire ; nous l'étudierons en détail avec le borure pur.

Calcul de la composition du produit de la réduction. — Le dosage du bore et du calcium dans le produit de réduction de l'anhydride borique par l'hydruure de calcium, après lessivage acide, permet de calculer les proportions de borure et de borate, ainsi que la composition de ce dernier. Voici le mode de calcul.

Nous avons vu que ce produit est un mélange de borure CaB_6 et d'un borate, encore indéterminé contenant x molécules B_2O_3 par molécule de CaO dans les proportions moléculaires m et n pour une masse pg de ce mélange :

$$m\text{CaB}_6 + n(x\text{B}_2\text{O}_3, \text{CaO}) = pg.$$

$$\text{Calcium total, } p_1g.$$

$$\text{Bore total, } p_2g.$$

$$\text{Oxygène total, } p_3 = p - (p_1 + p_2).$$

Nous avons :

$$1) m\text{Ca} + n\text{Ca} = p_1,$$

$$2) 6m\text{B} + n \times 2\text{B} = p_2,$$

$$3) n\text{O} + 3n \times \text{O} = p_3,$$

soit trois équations avec trois inconnues m , n et x .

$$1) \text{ Donne : } m + n = \frac{p_1}{\text{Ca}}, \text{ d'où } m = \frac{p_1}{\text{Ca}} - n.$$

$$3) \text{ Donne : } n\text{O}(1 + 3x) = p_3.$$

$$n = \frac{p_3}{\text{O}(1 + 3x)},$$

d'où :

$$m = \frac{p_1}{\text{Ca}} - \frac{p_3}{\text{O}(1 + 3x)}.$$

En remplaçant m et n dans (2), on en déduit x :

$$x = - \frac{\frac{6p_1}{\text{Ca}} - \frac{6p_3}{\text{O}} - \frac{p_2}{\text{B}}}{\frac{18p_1}{\text{Ca}} + \frac{2p_3}{\text{O}} - \frac{3p_2}{\text{B}}}.$$

Soit, en remplaçant Ca , O et B par les poids atomiques :

$$x = - \frac{0,15p_1 - 0,374p_3 - 0,092p_2}{0,45p_1 + 0,125p_3 - 0,278p_2}.$$

Voici donc le calcul de la composition du produit obtenu à 820° :

$$p_1 = 22,7 \text{ mg.}$$

$$p_2 = 36,0 \text{ mg.}$$

$$p_3 = 29,8 \text{ mg.}$$

$$x = -\frac{0,15 \cdot 22,7 - 0,374 \cdot 29,8 - 0,092 \cdot 36}{0,45 \cdot 22,7 + 0,125 \cdot 29,8 - 0,278 \cdot 36} = -\frac{3,14 - 11,15 - 3,31}{10,00 + 3,72 - 10,00} = +\frac{11,05}{3,72} = 2,98.$$

x est donc égal à 3. Il s'agit bien du triborate $3\text{B}_2\text{O}_3$, CaO signalé déjà précédemment.

On en déduit la masse de ce sel, puis son pourcentage dans son mélange avec le borure CaB_6 .

$$n = \frac{29,8}{160} = 0,186; \quad 0,186 \cdot 264,8 = 49,2 \text{ mg, soit } 55 \text{ p. } 100.$$

$$m = \frac{22,7}{40} - 0,186 = 0,331; \quad 0,331 \cdot 105 = 40 \text{ mg, soit } 45 \text{ p. } 100.$$

Les poids moléculaires de $3\text{B}_2\text{O}_3$, CaO et de CaB_6 sont respectivement 264,8 et 105.

Réduction au-dessus de 900°. — La phase identifiée dans les échantillons résultant de la réduction de B_2O_3 par CaH_2 aux températures supé-

Produit brut			Après traitement pour l'acide acétique		
<i>d</i>	<i>i</i>	Phase	<i>d</i>	<i>i</i>	Phase
4,91	m	Borate	4,91	m	Borate
			3,20	f	
3,01	tf	Borate	3,01	f	Borate
2,93	f	CaB_6	2,93	m	CaB_6
2,78	F	CaO			
2,67	m	Borate	2,67	F	Borate
2,41	TF	CaO			
			2,40	m	CaB_6
2,18	f	Borate	2,18	f	Borate
2,08	f	CaB_6	2,08	f	CaB_6
1,94	f	Borate	1,94	f	Borate
1,86	f	CaB_6	1,86	m	CaB_6
			1,74	f	
1,70	TF	CaO	1,70	tf	CaB_6
1,66	f	Borate	1,66	m	Borate
1,60	f	Borate	1,60	m	Borate
1,45	F	CaO			
			1,40	tf	
1,38	F	CaO	1,38	m	CaB_6
			1,34	tf	
1,31	f	CaB_6	1,31	f	CaB_6

rieures à 90°, est certainement un borate cristallisé ; il se forme par réaction entre le borate amorphe, $3\text{B}_2\text{O}_3$, CaO et la chaux libre.

L'analyse radiocristallographique du produit brut obtenu à 1140° et après traitement à l'acide acétique est résumée dans le tableau ci-dessus et la figure 1 de la planche h. t.

Le produit traité à l'acide acétique ne fait passer en solution que la chaux libre ; l'insoluble contient pratiquement tout le bore mis en œuvre, avec du calcium et de l'oxygène dans les proportions suivantes :

Bore : 25,5 p. 100

Calcium : 33,2 p. 100

Oxygène : 41,3 p. 100

Rapport atomique $\frac{\text{B}}{\text{Ca}} = 2,84$.

L'analyse chimique montre une augmentation importante de la quantité de calcium dans l'insoluble ce qui prouverait la formation d'un borate plus riche en chaux que le triborate amorphe $3\text{B}_2\text{O}_3$, CaO.

Si on calcule sa formule et sa composition d'après l'équation établie plus haut, on obtient à 1140° :

$$\begin{aligned} p_1 &= 26,17. \\ p_2 &= 20,09. \\ p_3 &= 32,50. \\ x &= - \frac{0,15.26,17 - 0,374.32,50 - 0,092.20,09}{0,45.26,17 + 0,125.32,50 - 0,278.20,09} \\ &= - \frac{3,92 - 12,1 - 1,85}{11,8 + 4,06 - 5,60} = + \frac{10,03}{10,26} = 0,990. \end{aligned}$$

x est égal à 1 ; il s'agit donc du monoborate B_2O_3 , CaO. Sa masse et sa proportion dans le résidu d'attaque par l'acide acétique s'obtiennent comme précédemment :

$$n = \frac{p_3}{2\text{O}_2} = \frac{32,5}{64} = 0,5 ; \quad 0,5.125,6 = 62,5 \text{ mg},$$

soit 79,5 p. 100 de B_2O_3 , CaO. Le borure CaB_6 compte donc pour 20,5 p. 100.

En conclusion, la réduction de B_2O_3 par CaH_2 conduit à la formation d'un borure CaB_6 par action du bore formé en premier lieu sur l'hydrure de calcium en excès. Ce borure est toujours mélangé à un borate identifié comme étant $3\text{B}_2\text{O}_3$, CaO ; ce dernier résulte de réactions secondaires.

Combinaison directe de CaO avec B_2O_3 et oxydation de CaB_6 . Ce borate n'est pas réduit par CaH_2 .

CHAPITRE II

Réduction de l'anhydride borique par CaAl_2 .

La réduction de l'anhydride borique par l'hydruure de calcium donne un mélange de borure CaB_6 et de triborate $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ insolubles tous deux dans l'acide acétique. Nous avons utilisé le binaire CaAl_2 , qui s'est révélé antérieurement, dans des études de notre laboratoire, comme un réducteur très puissant et avantageux (2) (4) (5) (6). En particulier, son oxydation ne donne pas de chaux libre, très gênante dans le cas de la réduction de l'anhydride borique.

Le binaire CaAl_2 est facilement oxydable ; il fixe l'oxygène libre ou combiné comme oxyde, de la même manière, avec libération partielle d'aluminium et formation d'un aluminat $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$:

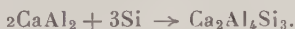


L'aluminium peut s'unir à l'élément de l'oxyde mis en jeu pour former un composé intermétallique. Cette propriété donne à CaAl_2 une activité particulière pour la préparation de tels composés.

Il est possible de réaliser un échange total du calcium par cet élément. C'est le cas par exemple avec TiO_2 (4) :



Dans d'autres cas, SiO_2 par exemple, aucun échange ne se fait et l'on obtient un composé ternaire (6) :



Il était intéressant d'étudier la réaction entre CaAl_2 et l'anhydride borique, puisque dans ce cas l'élément de l'oxyde peut se lier au calcium, comme borure CaB_6 .

Partie expérimentale. — L'appareillage utilisé pour les expériences est le même que celui décrit dans le premier chapitre.

La marche d'une expérience type est la suivante :

Le mélange homogène de B_2O_3 et CaAl_2 comprimé sous 10 tonnes/cm² est chauffé sous vide dans un tube en fer, fermé à un bout, et muni d'un bouchon en fer avec fermeture à baïonnette à l'autre bout. L'éclatement des pastilles, dû à la violence de la réaction, nous a amené à adopter ce mode opératoire.

Le produit de réaction est broyé après refroidissement sous vide, puis traité par divers réactifs nécessaires à l'analyse quantitative.

L'étude de la réaction, suivie par analyse chimique quantitative et par analyse radiocristallographique, nous a permis d'expliquer le mécanisme de la réaction et de déterminer les conditions optima de la préparation de CaB_6 pur.

Cette réduction s'est avérée complexe; de multiples réactions interviennent. La composition et la nature des produits de réduction dépendent essentiellement de trois facteurs :

- 1° Proportions initiales de CaAl_2 et de B_2O_3 mis en jeu.
- 2° Température.
- 3° Mode opératoire.

Analyse radiocristallographique. — Voici les résultats (voir tableaux ci-dessous et planche h. t.; fig. 2-3 et 4.

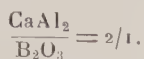
1° Le borure de calcium CaB_6 se forme quel que soit le rapport $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3}$ si la température dépasse 600° , au-dessous la réduction n'est pas appréciable.

2° L'aluminate $5\text{CaO}, 3\text{Al}_2\text{O}_3$ et l'aluminium existent dans le produit obtenu si la température ne dépasse pas 700° .

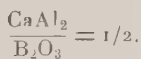
3° L'aluminate 5/3 et l'aluminium subsistent au-dessus de 700° si le rapport $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3}$ est égal à 2. L'aluminate 5/3 et l'aluminium disparaissent si le rapport $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3}$ est inférieur à 2. Ainsi pour $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3} = 1$ on iden-

$$\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/1.$$

Temp.	Phases	
	directe	insoluble HCl 50 p. 100
700°	$5\text{CaO}, 3\text{Al}_2\text{O}_3$. . (forte) Al (forte) CaB_6 (moyenne)	CaB_6 (forte)
800°	$3\text{CaO}, 5\text{Al}_2\text{O}_3$. . (forte) $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$. . . (forte) CaB_6 (moyenne)	CaB_6 (forte)
900°	$3\text{CaO}, 5\text{Al}_2\text{O}_3$. . (forte) $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$. . . (forte) CaB_6 (forte)	CaB_6 (forte)



Temp.	Phases	
	directe	insoluble HCl 50 p. 100
700°	5CaO, 3Al ₂ O ₃ (forte) CaO, Al ₂ O ₃ (faible) Al (forte) CaB ₆ (forte)	CaB ₆ (forte)
800°	5CaO, 3Al ₂ O ₃ (forte) CaO, Al ₂ O ₃ (forte) Al (forte) CaB ₆ (forte)	CaB ₆ (forte)
900°	5CaO, 3Al ₂ O ₃ (forte) CaO, Al ₂ O ₃ (forte) Al (forte) CaB ₆ (forte)	CaP ₆ (forte)



Temp.	Phases		
	directe	insoluble HCl 50 p. 100	soluble HNO ₃ 25 p. 100
700°	5CaO, 3Al ₂ O ₃ . . (forte) CaAl ₂ (forte) CaB ₆ (moyenne)	CaB ₆ (forte)	
800°	Phase inconnue. (CaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃) . (moyenne) Al ₂ O ₃ (moyenne) CaB ₆ (moyenne)	CaB ₆ (forte) Al ₂ O ₃ (forte)	Al ₂ O ₃ (forte)
900°	Phase inconnue. (CaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃) . (moyenne) Al ₂ O ₃ (moyenne) CaB ₆ (moyenne)	CaB ₆ (forte) Al ₂ O ₂ (forte)	Al ₂ O ₃ (forte)

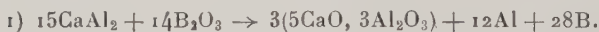
tifie la présence de deux phases aluminates plus riches en Al_2O_3 que l'aluminate 5/3.

4° Si la proportion de CaAl_2 diminue encore on ne trouve plus aucun aluminate, mais une ou plusieurs phases nouvelles de formule non identifiée; ces phases sont certainement quaternaires $\text{Ca} - \text{Al} - \text{B} - \text{O}$. En effet, le mélange dont le rapport $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/2$ conserve du B_2O_3 non réduit qui réagit sur l'aluminate. L'analyse chimique, dans ce dernier cas, le confirme; l'attaque du produit par l'acide chlorhydrique fait passer en solution une proportion importante de bore.

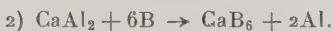
L'insoluble laissé par l'attaque chlorhydrique indique une phase unique, CaB_6 si $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3} \geq 1$, entre 600° et 900° , CaB_6 et Al_2O_3 si $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3} < 1$, au-dessus de 700° .

L'attaque à l'acide nitrique 25 p. 100, dans ce dernier cas seulement, ne laisse comme insoluble que Al_2O_3 pur, par suite de sa cuisson.

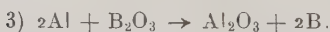
D'après ces résultats, la réduction de B_2O_3 par CaAl_2 commence au-dessus de 600° et se fait suivant le mécanisme attendu, c'est-à-dire : formation d'aluminate $5\text{CaO}, 3\text{Al}_2\text{O}_3$ avec libération d'aluminium et de bore; six réactions peuvent intervenir :



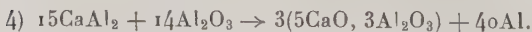
Le bore réagit avec CaAl_2 pour donner le borure de calcium avec mise en liberté d'aluminium :



Dès 800° , l'aluminium formé dans les deux réactions précédentes réagit à son tour sur B_2O_3 en excès pour donner Al_2O_3 :



L'alumine formée réagit ensuite avec le réducteur CaAl_2 , avec l'aluminate $(5\text{CaO}, 3\text{Al}_2\text{O}_3)$ et B_2O_3 . L'état final dépend du rapport $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3}$:



L'état final de la réduction globale est donc notablement modifié qualitativement suivant les conditions opératoires : température et rapport $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3}$.

Trois cas se détachent :

1° La quantité de CaAl_2 dans le mélange initial est suffisante pour que les réactions 1, 2, 3 et 4 soient totales — le produit final de la réduction

tion contient alors trois corps : aluminat $5\text{CaO}, 3\text{Al}_2\text{O}_3$ Al et CaB_6 ; c'est le cas pour le rapport $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3} = 2$.

2° La proportion de CaAl_2 est seulement suffisante pour les réactions 1, 2 et 3 ; l'alumine libre réagit alors sur l'aluminat suivant les réactions 5 et 6 et le produit final contient les aluminates :



3° La proportion de CaAl_2 n'est pas suffisante pour que les réactions 1 et 3 soient totales ; il reste alors du B_2O_3 non réduit qui réagit sur les aluminates. En effet, pour le rapport $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/2$ on ne trouve plus aucun aluminat dans le produit final, mais des phases nouvelles qui cèdent du bore comme acide borique en grande proportion par épuisement à l'acide chlorhydrique.

Cette intervention de B_2O_3 libre a pour conséquence de laisser de l'alumine libre qui reste avec le borure de calcium après l'attaque chlorhydrique.

Il est intéressant de calculer suivant les réactions indiquées ci-dessus, les rapports limites $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3}$ qui distinguent ces trois cas et de comparer ces rapports avec les résultats expérimentaux.

On a d'après la réaction 1 :



En multipliant la réaction 3 par 6 :



puis en ajoutant les réactions 2 et 3 multipliant par 10 :



L'ensemble est traduit comme suit :



Pour $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3} = \frac{25}{30}$, la réduction de B_2O_3 est complète et il y a suffisamment d'aluminat pour que les réactions 5 et 6 se fassent.

En effet, on ne trouve pas d'alumine libre si $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3} = 1$, mais seulement les aluminates $3\text{CaO}, 5\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$. Si $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3} < \frac{25}{30}$ la réduction

n'est pas complète; l'excès de B_2O_3 réagit avec les aluminates en formant les phases jusqu'alors inconnues et en laissant de l'alumine libre, c'est le cas si $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 1/2$. Pour $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} > \frac{42}{30}$ il y a suffisamment de $CaAl_2$ pour qu'intervienne la réaction 4. Le produit final contient l'aluminate $5/3$, l'aluminium et CaB_6 ; nous l'avons vérifié pour $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 2$.

En conclusion nos résultats expérimentaux concordent très bien avec les résultats théoriques, qui vérifient ainsi la validité du mécanisme des réactions proposées. Elles indiquent que pour avoir le borure de calcium pur après l'attaque chlorhydrique du produit de réduction, il est nécessaire d'utiliser un mélange de rapport $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} \geq \frac{25}{30}$, si toutefois la température de réduction est suffisante : 800° au moins.

Étude quantitative. — L'analyse chimique nous a permis de préciser quantitativement la réduction en fonction de ses facteurs essentiels : température et composition du mélange.

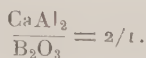
Le dosage du bore et celui du calcium, simples dans le cas où $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 1/1$ et $2/1$, deviennent complexes pour $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 1/2$. La précision du dosage du bore total, dans ce dernier cas, est surtout diminuée par la présence d'alumine. Cependant le dosage du bore dans la solution nitrique exempte d'aluminium est exact. Pour $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 2/1$ et $1/1$, les résultats de l'analyse quantitative sont différents de ceux obtenus si ce

$$\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 1/1.$$

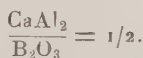
Insoluble HCl 50 p. 100				
Temp.	p. 100	p. 100 B	p. 100 Ca	$\frac{B}{Ca}$
600°	0,6			
700°	13,5	46,4	28,3	6,0
800°	21,3	59,8	37,5	5,9
900°	20,7	58,5	38,0	5,7

rapport $= 1/2$, cela est normal ; l'étude radiocristallographique montre en effet que le produit est différent.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux pages 732 et 733.



Insoluble HCl 50 p. 100				
Temp.	p. 100	p. 100 B	p. 100 Ca	$\frac{\text{B}}{\text{Ca}}$
600°	0,5			
700°	14,5	57,2	36,9	5,7
800°	14,9	58,0	36,8	5,8
900°	14,9	58,3	35,6	6,0



Insoluble HCl 50 p. 100					Insoluble HNO ₃ 25 p. 100			
Temp.	p. 100	p. 100 B	p. 100 Ca	$\frac{\text{B}}{\text{Ca}}$	p. 100	p. 100 B	p. 100 Ca	$\frac{\text{B}}{\text{Ca}}$
600°	0,4							
700°	3,5	41,0	19,2	7,9				
800°	27,2	39,2	10,7	13,4	44,6	73,9	25,2	10,8
900°	36,7	32,2	13,3	7,8	38,7	67,7	36,4	6,9

1° L'insoluble laissé par l'acide chlorhydrique pour le rapport $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3} = 2$ et 1, dès 700°, contient du bore et du calcium dans le rap-

port atomique $\frac{B}{Ca}$ voisin de 6. Le résidu est totalement soluble dans l'acide nitrique. On vérifie donc bien les résultats de l'analyse radio-cristallographique qui montre que l'insoluble chlorhydrique est du borure de calcium.

La proportion de CaB_6 formé, très faible à 600° , s'élève avec la température jusqu'à un maximum, très rapidement dès 700° , maximum atteint pour le rapport 2, et seulement vers 800° pour le rapport 1. Le

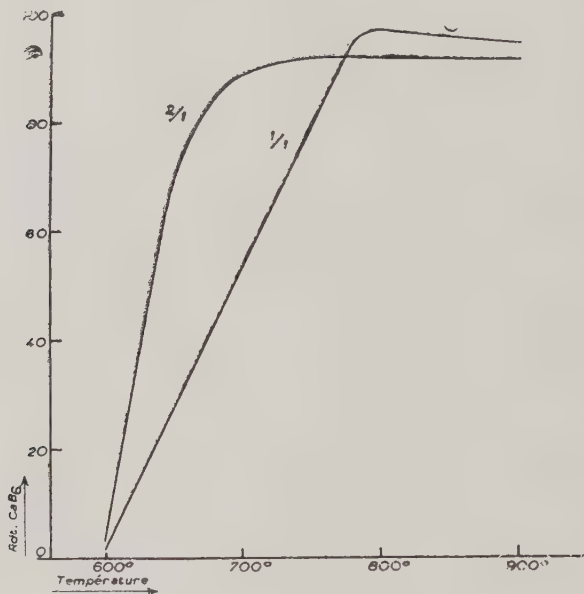


Fig. 6.

maximum, dans les deux cas, est aux environs de 90 p. 100, compte tenu des pertes subies pendant les opérations mécaniques (broyage, mélange, compression). Un excès de $CaAl_2$ a donc pour conséquence d'accélérer la formation de CaB_6 (fig. 6).

2° Pour le rapport 1/2 la proportion d'insoluble dans l'acide chlorhydrique, faible à 700° , augmente au-dessus pour atteindre des valeurs variant entre 27 à 45 p. 100 entre 800° et 900° . Le rapport $\frac{B}{Ca}$ dans ce résidu est toujours supérieur à 6. La solution obtenue par attaque nitrique ne contient que du bore et du calcium dans un rapport qui varie entre 7 et 10,8; cela indique que le produit de réduction contient dans ce dernier cas du bore libre, outre CaB_6 . Le rendement

en bore libre dans la solution nitrique, c'est-à-dire du bore réduit, est seulement de 52 p. 100 ; le reste du bore passe en solution chlorhydrique à l'état oxydé combiné avec Al_2O_3 et CaO .

En résumé, l'analyse quantitative est, dans les trois cas détectés, en très bon accord avec les résultats de l'analyse radiocristallographique et confirme le mécanisme de la réduction discuté précédemment.

1° La réduction de B_2O_3 par CaAl_2 est quantitative dès 800° pour un rapport $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3} \geq 1$, avec formation de borure de calcium obtenu pur comme résidu d'attaque chlorhydrique.

2° Un excès de CaAl_2 permet de diminuer la température de la réduction, 700° pour $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3} = 2$.

3° Pour un rapport $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3} < 1$ la réduction est incomplète, l'intervention de B_2O_3 libre fait apparaître de l'alumine qui reste en mélange avec le borure de calcium.

Oxydation du borure de calcium. — L'oxydation est faite sur le corps pur CaB_6 obtenu par réduction de l'anhydride borique par CaAl_2 dans les conditions optima déterminées dans le chapitre précédent. Elle est suivie au moyen de la thermobalance, dans un courant d'oxygène.

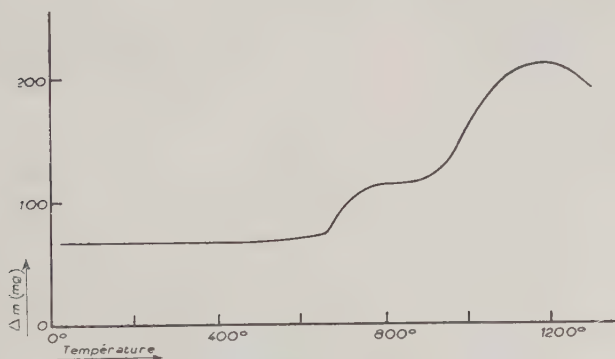


Fig. 7.

La courbe (fig. 7) présente la variation de poids en fonction de la température.

L'augmentation de poids n'est observée pratiquement qu'à partir de 500° ; faible tout d'abord, elle devient rapide au-dessus de 650° pour devenir de nouveau pratiquement négligeable entre 750° et 900° ; l'augmentation de poids devient rapide au-dessus de 920° , se poursuit

régulièrement jusqu'à $1\ 100^\circ$, et marque un maximum à $1\ 200^\circ$. Une perte de poids se manifeste ensuite, jusqu'à $1\ 300^\circ$, limite de nos expériences. Si on maintient cette température, la perte de poids continue, pour se ralentir après 3 heures environ (fig. 8). Le produit, à $1\ 200^\circ$ ainsi qu'à $1\ 300^\circ$, est un verre fondu amorphe aux rayons X.

La courbe d'oxydation de CaB_6 par l'oxygène libre présente donc trois particularités :

— un palier entre 800° et 900° , qui pourrait correspondre à la formation d'une phase intermédiaire ;

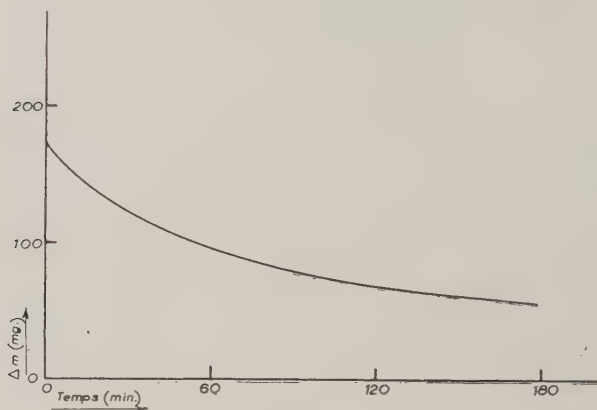
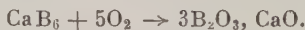


Fig. 8.

— un maximum d'oxydation vers $1\ 200^\circ$;

— une perte de poids au-dessus de $1\ 200^\circ$, qui peut provenir d'une volatilisation du borate résultant de l'oxydation finale, ou d'une dissociation pour donner un borate plus riche en CaO avec volatilisation de B_2O_3 libéré.

Le rapport moléculaire $\frac{\text{O}_2}{\text{CaB}_6}$ à $1\ 200^\circ$ est 4,7 au lieu de 5 pour la réaction :



La formation de ce borate a été observée dans le cas de l'oxydation du mélange CaB_6 + borate (chap. premier, p. 723).

Nous avons essayé d'expliquer le palier de poids entre 800° et 900° . De nombreuses oxydations, effectuées jusqu'à cette température en utilisant des échantillons du même lot et avec un mode opératoire identique, ont montré que l'allure de la courbe n'est pas toujours la même. Dans la plupart des cas l'oxydation de CaB_6 se déclenche brutalement à 740° (fig. 9) ; elle est très exothermique et on observe une vive lueur

PLANCHE I

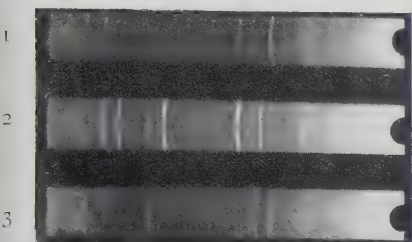


Fig. 1.

- 1 Produit à 820° insoluble dans l'acide acétique à 25 p. 100.
- 2 Produit brut à 1140°.
- 3 Produit brut à 1140° insoluble dans l'acide acétique à 25 p. 100.

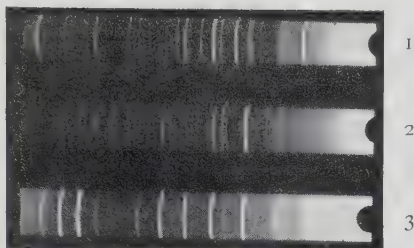


Fig. 2.

- 1 Produit brut à 700°.
- 2 Produit brut à 900°.
- 3 Produit à 900° insoluble dans HCl 50 p. 100.

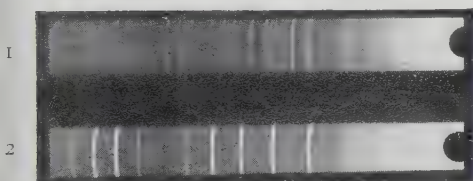


Fig. 3.

- 1 Produit brut 900°.
- 2 Produit brut à 900° insoluble dans HCl 50 p. 100.

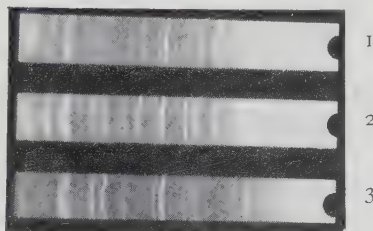


Fig. 4.

- 1 Produit brut à 900°.
- 2 Produit 900° insoluble HCl 50 p. 100.
- 3 Produit 900° insoluble HNO₃ 25 p. 100.

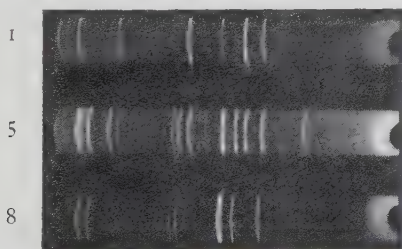


Fig. 5.

dans le tube. D'autre part, l'augmentation de poids correspondant au palier varie d'une expérience à l'autre. Cependant, l'acide chlorhydrique dilué solubilise une grande partie du produit, ce qui indiquerait la formation d'un borate soluble. On trouve, en effet, du calcium, du bore et de l'oxygène en solution; mais le rapport atomique $\frac{B}{Ca}$ ainsi que le rapport moléculaire $\frac{O_2}{CaB_6}$ correspondant varient d'une expérience à

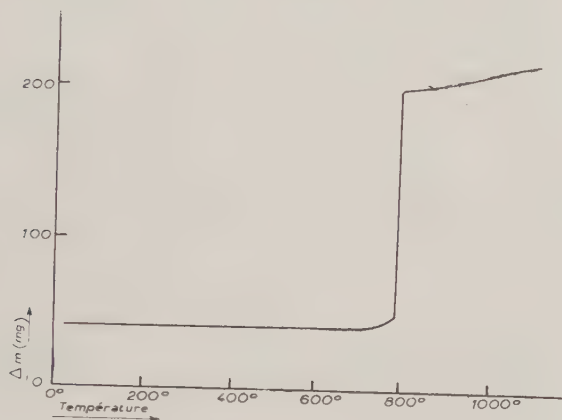
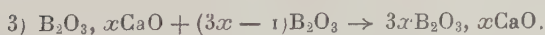
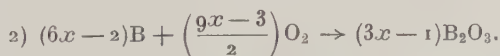
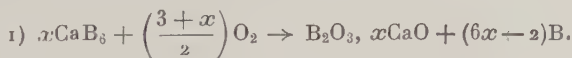


Fig. 9.

l'autre. Il est donc difficile de préciser la formule du borate formé dans la première étape de l'oxydation.

Nous croyons cependant que l'oxydation du borure de calcium par l'oxygène libre se fait en deux étapes :

Formation d'un borate soluble et mise en liberté de bore suivant la réaction (1), oxydation du bore en B_2O_3 (2) suivie de la fixation de ce dernier par le borate précédent pour donner le triborate $3B_2O_3, CaO$, insoluble dans l'acide chlorhydrique :



CHAPITRE III

Réduction de l'anhydride borique par le monocarbure de tungstène.

Jusqu'à présent le monocarbure de tungstène WC n'était connu que comme le constituant fondamental des abrasifs modernes, on ne l'avait jamais étudié que pour cette utilisation.

Ce carbure s'est révélé dans des études récentes de notre laboratoire comme un agent très réactif pour les réactions entre solides à hautes températures :

— réduction d'oxyde réfractaire notamment, échange ou addition avec divers éléments métalliques.

Le caractère réducteur du monocarbure WC est ainsi mis en évidence pour les oxydes MnO_2 — Fe_2O_3 et TiO_2 suivant la réaction type :



A température élevée, plusieurs réactions interviennent, principalement celle du métal Me réduit, sur les deux carbures de tungstène.

Par exemple :

— dans le cas du fer, formation d'un carbure double FeWC par une réaction d'addition (7) ;

— dans le cas du titane, formation du carbure de titane (TiC) par échange total de tungstène (8).

Il était tout indiqué d'étudier la réduction de l'anhydride borique par WC ; le bore pouvant se combiner aussi bien avec le carbone (B_4C) qu'avec le tungstène (W_2B — WB — W_2B_5).

Allure de la réduction. — La courbe de la figure 10 représente la variation de la pression résultant de l'action du monocarbure de tungstène sur l'anhydride borique, en fonction de la température. L'allure de la courbe est la même quelles que soient les proportions de carbure et de B_2O_3 ; elle indique que la réduction commence d'une manière appréciable vers 800° , reste lente jusque vers 1200° , s'accélère ensuite et se poursuit rapidement au-delà de 1400° , limite de nos expériences.

La variation de la pression en fonction de la température est régulière et ne révèle aucun stade intermédiaire.

L'étude radiocristallographique nous a permis d'identifier les réactions principales qui interviennent. Leur connaissance explique le mécanisme par lequel on aboutit à l'état final, lié, ici encore, aux

conditions opératoires ; proportions initiales des constituants et température.

Les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessous et la figure 5, planche h. t. permettent les conclusions suivantes :

N°	Temp.	WC B_2O_3	p. 100 carbone	WC	W_2B	X
				Phases		
1	1 430°	6/1	5,25	TF	m	
2	1 340°	6/1	5,11	TF	m	
3	1 440°	3/1	4,22	TF	F	
4	1 250°	1/1	4,32	TF	F	
5	1 400°	1/1	1,65	F	TF	
6	1 400°	1/1	1,94	F	TF	
7	1 400°	1/2	2,30	F	F	
8	1 400°	1/1	0,28		TF	F

La phase X est un borure WB ou W_2B_5 .
L'échantillon n° 8 est traité sous vide continu.

1° Le produit de la réduction est un mélange de borure W_2B et de monocarbure WC. En augmentant la quantité de B_2O_3 initiale, ainsi qu'en élevant la température, la quantité de WC diminue. Cela est confirmé par le dosage du carbone qui diminue de 5,25 p. 100 à 1,65 p. 100 quand le rapport moléculaire $\frac{WC}{B_2O_3}$ passe de 6 à 1 ; de même, la quantité de carbone passe de 4,32 p. 100 à 1,65 p. 100 quand la température s'élève de 1 250° à 1 400° pour le rapport $\frac{WC}{B_2O_3} = 1$.

En variant le mode opératoire, c'est-à-dire en opérant à 1 400° sous vide continu au lieu d'opérer sous pression de CO, la phase WC dispa-

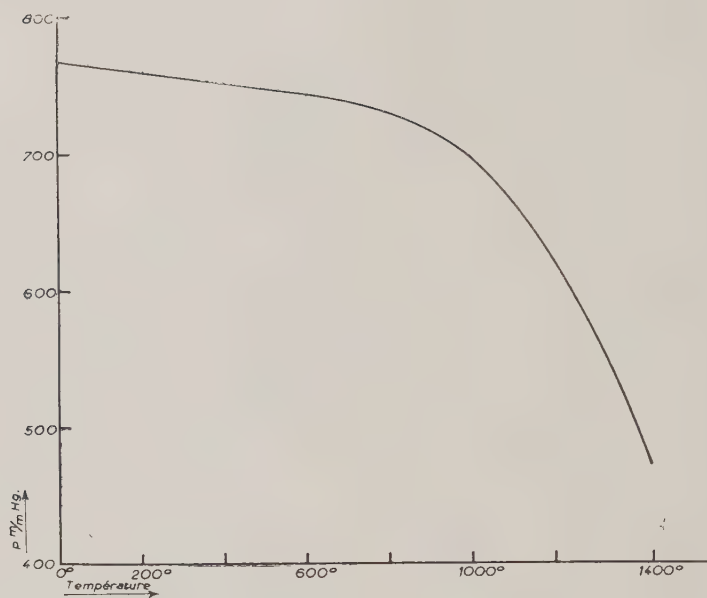


Fig. 1c.

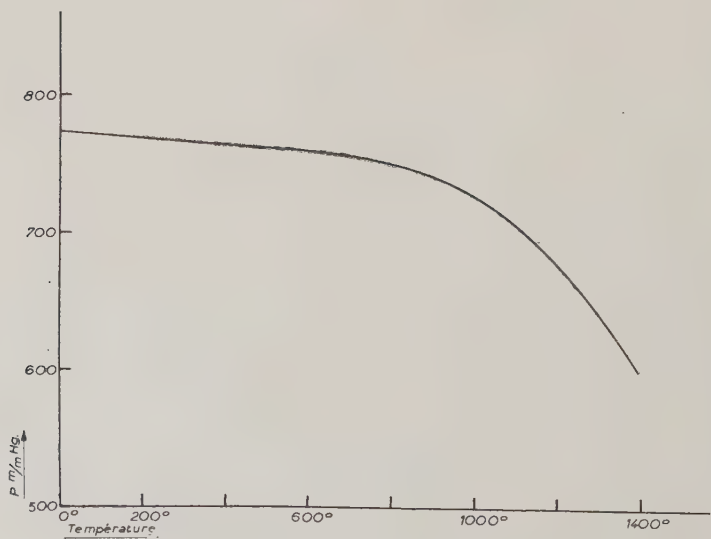


Fig. 11.

rait complètement et le dosage de carbone n'indique que des traces inférieures à 0,28 p. 100.

Si la réduction de B_2O_3 se faisait suivant la réaction d'un type identifié pour d'autres oxydes (7) (8) :



le produit de la réaction devrait contenir W_2C ; or, cet hémicarbure est absent dans l'intervalle de température étudié. Il faut donc supposer qu'il intervient dans la réduction, c'est ce que nous avons vérifié. La courbe de la figure 11 montre que la réduction de B_2O_3 peut se faire par W_2C ; elle commence au-dessus de 800° et se poursuit au-delà avec une vitesse comparable à la réduction par WC. A 1400° , l'analyse radio-cristallographique identifie le tungstène libre en phase forte, ce qui confirme que W_2C réduit B_2O_3 avec mise en liberté de tungstène suivant la réaction :



Cette réaction n'est pas totale à 1400° et il reste encore 1,3 p. 100 de carbone.

Si, effectivement, la réduction de B_2O_3 par WC se fait suivant les deux réactions indiquées ci-dessus, il existe en pratique une valeur optima $\frac{WC}{B_2O_3}$ pour laquelle tout le monocarbure est utilisé ; cette valeur optima est égale à 1 et inférieure à la valeur correspondant à la réaction :



cet excès de B_2O_3 est nécessaire pour compenser la perte de B_2O_3 volatilisé.

En résumé l'étude radiocristallographique et l'analyse chimique nous ont permis d'identifier les principales réactions qui interviennent au cours de la réduction de B_2O_3 par le monocarbure de tungstène WC.

Réduction proprement dite par WC et partiellement par l'hémicarbure qui en résulte. La réduction est totale à 1400° après 1,30 h de chauffe en utilisant un mélange initial moléculaire $\frac{WC}{B_2O_3} = 1$ et en opérant sous vide continu. Le produit final, ainsi obtenu, est un borure de tungstène W_2B ou un mélange de borures W_2B , WB , W_2B_5 ; les proportions de ces corps dépendent du rapport atomique $\frac{W}{B}$ et de la température.

La réduction de B_2O_3 par WC est remarquable, il y a échange de l'oxygène par le tungstène et non par le carbone comme c'est le cas

pour TiO_2 . Cela indique que le carbure de bore n'est pas stable en présence de tungstène.

Cette étude permet donc d'envisager une méthode pratique de préparation d'un borure de tungstène. Ce corps n'est obtenu jusqu'à présent à l'état pur que par synthèse directe et à haute température ($1800^\circ\text{--}2000^\circ$).

Oxydation du borure de tungstène. — L'oxydation dans un courant d'oxygène du produit obtenu à 1400° (fig. 12) est négligeable jusqu'à

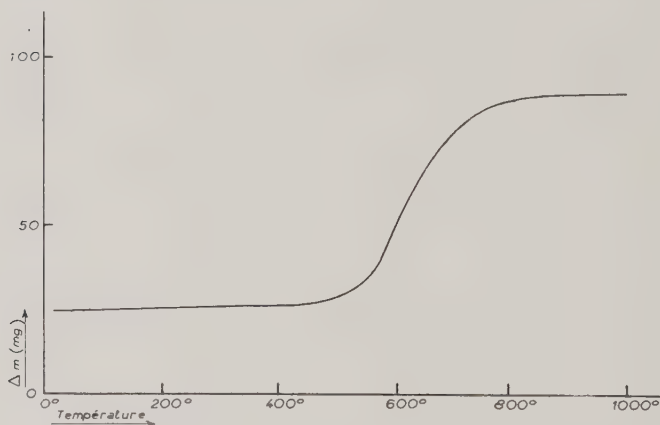


Fig. 12.

400° ; elle devient rapide à partir de 550° , est totale au-dessus de 850° . La courbe n'indique aucun intermédiaire, le produit d'oxydation est un mélange de WO_3 et B_2O_3 .

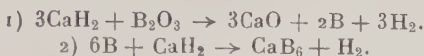
Résumé et conclusion.

Cette étude décrit la réduction de l'anhydride borique par deux binaires de calcium CaH_2 et CaAl_2 , ainsi que par le monocarbure de tungstène WC. Dans les trois cas, nous nous sommes borné à identifier les principales réactions qui interviennent et à déterminer les conditions optima d'une réaction quantitative.

L'étude de ces réactions a été suivie par analyse radiocristallographique, chimique et thermogravimétrique.

Voici nos conclusions :

I. La réduction de l'anhydride borique par l'hydrure de calcium conduit à la formation d'un borure CaB_6 par deux réactions identifiées :

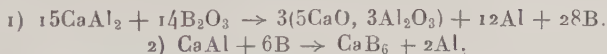


Ces réactions, très lentes à 600° , sont totales à 800° . Le produit final contient, outre ce borure, le triborate calcique $3\text{B}_2\text{O}_3, \text{CaO}$, qui résulte de réactions secondaires :

— union directe des oxydes et oxydation de CaB_6 . Ce borate n'est plus réduit par CaH_2 , ni soluble dans des réactifs qui permettent sa séparation avec le borure de calcium.

II. La composition et la nature des produits de réduction de B_2O_3 par CaAl_2 dépendent essentiellement des proportions initiales mises en jeu et de la température.

Dans les conditions optima, c'est-à-dire à 800° et pour un rapport $\frac{\text{CaAl}_2}{\text{B}_2\text{O}_3} \geq 1$ la réduction est quantitative avec formation de borure de calcium, obtenu pur après l'attaque chlorhydrique. Ce borure résulte de deux réactions principales identifiées :



De nombreuses réactions secondaires ont été mises en évidence qui montrent la grande complexité de l'ensemble :

réduction de B_2O_3 par Al — réduction de Al_2O_3 , qui en résulte, par CaAl_2 — réaction entre Al_2O_3 et les aluminates formés.

III. Le borure de calcium, CaB_6 , s'oxyde par l'oxygène libre à partir de 700° avec formation à 1200° du triborate $3\text{B}_2\text{O}_3, \text{CaO}$, suivant la réaction globale :

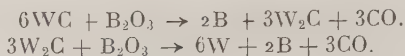


IV. Les borures de tungstène ne sont obtenus purs jusqu'à présent que par synthèse directe en opérant par des frittages successifs à haute température, de 1800° à 2000° .

La réduction de B_2O_3 par le monocarbure de tungstène WC permet de préparer un borure de tungstène dans des conditions remarquablement faciles : température relativement basse, utilisation comme produit de départ de l'anhydride borique, mode opératoire très simple. La réduction est totale à 1400° en utilisant un mélange de rapport moléculaire :

$\frac{\text{WC}}{\text{B}_2\text{O}_3} = 1$ et en opérant sous un vide continu.

La réduction se fait par l'intermédiaire de WC suivant deux réactions :



La formation de borure indique que le carbure de bore n'est pas stable en présence de tungstène. Le carbure de bore se différencie ainsi du carbure de titane TiC.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. FREUNDLICH et M. BICHARA. — *C. R.*, 1954, **238**, 1324.
- (2) A. CHRÉTIEN, W. FREUNDLICH, M. BICHARA et G. TOURNÉ. — *C. R.*, 1954, **239**, 1324.
- (3) M. BICHARA. — *Ann. Chim.*, 1956, **1**, 399.
- (4) A. CHRÉTIEN, W. FREUNDLICH, M. BICHARA et G. TOURNÉ. — *Congrès de l'Aluminium*, Paris, 1954.
- (5) G. TOURNÉ. — *Thèse Paris*, 1957.
- (6) A. CHRÉTIEN, W. FREUNDLICH et A. DESCHANVRES. — *C. R.*, 1955, **241**, 1781.
- (7) A. CHRÉTIEN, W. FREUNDLICH et F. A. JOSIEN. — *C. R.*, 1956, **242**, 1619.
- (8) W. FREUNDLICH et F. A. JOSIEN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 557.
- (9) F. A. JOSIEN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 476 et 480.
- (10) A. CHRÉTIEN, W. FREUNDLICH et M. BICHARA. — *C. R.*, 1954, **239**, 1045.

Sorbonne, Laboratoire de chimie minérale.
Professeur : A. CHRÉTIEN.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Equilibre entre phases solides et solutions
dans le système ternaire H_2O , Na^+ , ClO_3^- , ClO_4^- ,
en dessous de 0° .**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 juin 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

